

明細書

アルカリ電池

技術分野

[0001] 本発明は、一次電池としてのアルカリ電池に関し、詳しくは、正極合剤中に活物質として二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルを含み、インサイドアウト構造を採用した、所謂、ニッケルマンガン電池に関する。

背景技術

[0002] アルカリ電池は、正極端子を兼ねる正極ケースと、正極ケースの内側に密着して配置された円筒状の二酸化マンガンからなる正極合剤ペレットと、正極合剤ペレットの中空にセパレータを介して配置されたゲル状の亜鉛負極とを具備したインサイドアウト構造を有する。アルカリ電池の正極合剤は、一般に電解二酸化マンガンおよび黒鉛導電剤からなる。

[0003] 近年のデジタル機器の普及に伴い、アルカリ電池が用いられる機器の負荷電力は次第に大きくなり、強負荷放電性能に優れる電池が要望されつつある。これに対応するべく、正極合剤にオキシ水酸化ニッケルを混合して、電池の強負荷放電特性を向上させることが提案されている(特許文献1参照)。近年では、このようなアルカリ電池が実用化され、広く普及している。

[0004] アルカリ電池に用いるオキシ水酸化ニッケルは、一般に、アルカリ蓄電池用途の球状もしくは鶏卵状の水酸化ニッケルを、次亜塩素酸ナトリウム水溶液等の酸化剤で酸化したものである(特許文献2参照)。この際、電池内への高密度充填を達成するために、嵩密度(タップ密度)が大きく、 β 型構造の結晶からなる水酸化ニッケルが、原料として用いられる。このような原料を酸化剤で処理すると、 β 型構造の結晶からなるオキシ水酸化ニッケルが得られる。

[0005] 電池の正極容量もしくはその利用率を高める目的で、コバルト、亜鉛等を含むアルカリ蓄電池用途の水酸化ニッケルを、原料として用いることもある(特許文献3参照)。このような水酸化ニッケルの結晶中には、コバルト、亜鉛等が固溶しており、水酸化ニッケルの固溶体が形成されている。

[0006] 近年においても、アルカリ電池に略球状のオキシ水酸化ニッケルを用いる提案(特許文献4参照)、亜鉛もしくはコバルトを含む固溶体のオキシ水酸化ニッケルを用いる提案(特許文献5参照)、オキシ水酸化ニッケルのBET比表面積を制御する提案(特許文献6参照)、オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根等の不純物量を制御する提案(特許文献7参照)、オキシ水酸化ニッケルもしくは電解二酸化マンガンの平均粒子径を制御する提案(特許文献8参照)等が散見される。これらの提案は、いずれもアルカリ蓄電池(二次電池)の正極に関する周知の技術を、一次電池用途にスライドさせたものとみなすことができる。

特許文献1:特開昭57-72266号公報

特許文献2:特公平4-80513号公報

特許文献3:特公平7-77129号公報

特許文献4:特開2002-8650号公報

特許文献5:特開2002-203546号公報

特許文献6:特開2003-31213号公報

特許文献7:特開2003-123745号公報

特許文献8:特開2003-123747号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 電解二酸化マンガンおよび黒鉛導電剤からなる基本組成にオキシ水酸化ニッケルを添加した場合、アルカリ電池の放電電圧は、負極が亜鉛を含む場合、2段の放電プラトー領域を有することが多い。第1プラトーは、電池電圧約1. 6V付近に生じ、第2プラトーは電池電圧約1. 25Vに生じる。第1プラトー領域の放電容量は、主に、オキシ水酸化ニッケルに含まれる3. 0価近傍のニッケルが、低酸化状態まで還元される放電反応に帰属される。

[0008] 概して、第1プラトー領域の放電容量が大きいほど、電池の高容量化に有利であると言える。しかし、第1プラトー領域で、全てのオキシ水酸化ニッケルが2価近傍に還元されるまで放電してしまうと、オキシ水酸化ニッケルの電子伝導性が急激に低下し、正極合剤全体の電子伝導性も低下する。その結果、主に第2プラトー領域で放電

反応に寄与する電解二酸化マンガンの容量を、十分に利用できなくなる。

[0009] この点を加味すると、第1プラトー領域でオキシ水酸化ニッケルを完全放電させない方がよいと言える。第2プラトー領域に至るまで、オキシ水酸化ニッケルが適度な残余容量を有する方が好ましい。そうすることで、電解二酸化マンガンの放電時にも、正極合剤が比較的高い電子伝導性を保つことができると考えられる。

[0010] しかし、原料の生産性、価格等の観点から、アルカリ蓄電池用途のオキシ水酸化ニッケルを、そのままアルカリ電池に転用するケースが殆どである。従って、上述のような特有の放電機構に着眼した材料開発は、なされていない。このため、電池内に充填された電解二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルの容量を十分に利用できない場合が生じる。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、第2プラトー領域における電解二酸化マンガンの放電時にも、正極合剤の電子伝導性が高く維持して、電池内に充填された電解二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルの容量を十分に利用することを目的の一つとする。

[0012] 本発明は、また、強負荷放電特性の更なる向上と、電解二酸化マンガンの利用率の向上とを両立させる、有効な手段を提供することを目的の一つとする。

[0013] すなわち、本発明は、正極、負極およびアルカリ電解液からなり、正極は、オキシ水酸化ニッケル、電解二酸化マンガンおよび黒鉛導電剤を含む正極合剤からなり、オキシ水酸化ニッケルは、マンガンを固溶した β 型構造の結晶からなり、オキシ水酸化ニッケルに含まれるニッケルとマンガンとの合計量に占めるマンガンの含有率が、0.5~10mol%であるアルカリ電池に関する。

[0014] 本発明は、更に、第2プラトー領域で得られるオキシ水酸化ニッケルの放電容量を適正量に制御し、電池の高容量化と、電解二酸化マンガンの利用率の向上とを両立させる、有効な手段を提供することを目的の一つとする。

[0015] 上記目的に対し、本発明は、正極、負極およびアルカリ電解液からなり、正極は、オキシ水酸化ニッケル、電解二酸化マンガンおよび黒鉛導電剤を含む正極合剤からなり、前記オキシ水酸化ニッケルが、次のような特性を有するアルカリ電池を提供する。すなわち、本発明においては、前記オキシ水酸化ニッケルと前記黒鉛導電剤との

混合物からなる成形体を作製し、前記成形体をKOHを40wt%含む水溶液中に浸漬し、成形体にオキシ水酸化ニッケルの1g当たり5mAの定電流を印加した場合、成形体の電位は、Hg/HgO電極に対して+500～+100mVの第1プラトー領域と、Hg/HgO電極に対して+100～-400mVの第2プラトー領域とを有し、第1プラトー領域におけるオキシ水酸化ニッケルの1g当たりの放電容量は、220～250mAhであり、第2プラトー領域におけるオキシ水酸化ニッケルの1g当たりの放電容量は、10～25mAhである。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、オキシ水酸化ニッケルは、第1プラトー領域で完全放電するではなく、第2プラトー領域に至るまで適度な残余容量を有する。そうすることで、第2プラトー領域における電解二酸化マンガンの放電時にも、正極合剤の電子伝導性が高く維持される。従って、電池内に充填された電解二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルの容量を十分に利用することが可能となる。

[0017] 本発明によれば、電解二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルの容量を十分に利用できるだけでなく、電池の強負荷放電特性をも大幅に高めることが可能である。

[0018] 本発明によれば、第2プラトー領域で得られるオキシ水酸化ニッケルの放電容量を適正量に制御することにより、第1プラトー領域の放電容量を十分に確保するとともに、電解二酸化マンガンからの集電性を十分に高めることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の実施例に係るニッケルマンガン電池の一部を断面にした正面図である。

[図2]実施例1に係るニッケルマンガン電池A1～C1の放電曲線である。

[図3]実施例1に係るモデルセルA2～C2の正極の電位曲線である。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 本発明のアルカリ電池は、正極、負極およびアルカリ電解液からなり、正極は、オキシ水酸化ニッケル、電解二酸化マンガンおよび黒鉛導電剤を含む正極合剤からなる。

[0021] 電解二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルとを比較した場合、単位重量あたりの

容量(mAh/g)、ケース内への充填の容易さ、材料価格等の点では、電解二酸化マンガンの方が優れる。一方、放電電圧および強負荷放電特性の点では、オキシ水酸化ニッケルの方が優れる。

[0022] 従って、電池特性のバランスおよび価格を考慮すると、正極合剤に含まれるオキシ水酸化ニッケルと電解二酸化マンガンとの合計量に占めるオキシ水酸化ニッケルおよび電解二酸化マンガンの含有率は、それぞれ10～80wt%および20～90wt%であることが好ましい。また、特性バランスに特に優れた電池を得る観点からは、オキシ水酸化ニッケルおよび電解二酸化マンガンの含有率は、それぞれ30～60wt%および40～70wt%であることが更に好ましい。

[0023] 正極合剤における活物質の体積エネルギー密度は、高い方が好ましい。一方、十分な強負荷放電特性を確保するには、黒鉛からなる導電剤を正極合剤に含ませる必要がある。このような観点から、正極合剤に含まれるオキシ水酸化ニッケルと電解二酸化マンガンと黒鉛導電剤との合計量に占める黒鉛導電剤の含有率は3～10wt%であることが好ましく、5～8wt%であることが更に好ましい。前記含有率が3wt%未満になると、残存容量に関わらず、正極合剤全体の電子伝導性が不十分になることがある。一方、前記含有率が10wt%をこえると、正極合剤に占める活物質の割合が小さくなり過ぎ、活物質の体積エネルギー密度が不十分になることがある。

[0024] 本発明のアルカリ電池の正極に用いるオキシ水酸化ニッケルを黒鉛導電剤と混合し、その混合物を成形し、得られた成形体を、KOHを40wt%含む水溶液中に浸漬し、成形体にオキシ水酸化ニッケルの1g当たり5mAの定電流を印加した場合、成形体の電位は、高電位域である第1プラトー領域と、低電位域である第2プラトー領域とを有する。

[0025] 成形体の電位は、例えば、Hg/HgO電極に対して+500～+100mVの第1プラトー領域と、Hg/HgO電極に対して+100～-400mVの第2プラトー領域とに分けられる。

[0026] 第1プラトー領域におけるオキシ水酸化ニッケルの1g当たりの放電容量は、220～250mAh/gに規制することが望まれる。また、第2プラトー領域におけるオキシ水酸化ニッケルの1g当たりの放電容量は、10～25mAhに規制することが望まれる。

[0027] 第1プラトー領域の放電容量は、主に、オキシ水酸化ニッケルに含まれる3.0価近傍のニッケルが、電子伝導性の低下する低酸化状態まで還元される放電反応に帰属される。オキシ水酸化ニッケルにおいて、全てのニッケルが3.0価近傍から2.1価近傍まで還元されたと仮定すれば、第1プラトー領域で得られるオキシ水酸化ニッケルの1g当たりの放電容量は、260mAh/g程度が上限である。

[0028] オキシ水酸化ニッケルの電子伝導性やプロトン拡散性が良好であれば、実際に、第1プラトー領域で得られるオキシ水酸化ニッケルの1g当たりの放電容量が250mAhをこえることがある。このような場合には、第1プラトー領域でオキシ水酸化ニッケルが完全放電してしまい、第2プラトー領域では容量を殆ど有さない。そのため、電解二酸化マンガンの放電反応が起こる第2プラトー領域では、正極合剤の電子伝導性の低下が顕著となり、やはり容量を十分に取り出すことができない。

[0029] 一方、オキシ水酸化ニッケル中のニッケルの平均価数が低い場合や、オキシ水酸化ニッケルに固溶するMn等の量が過剰である場合には、第1プラトー領域で得られるオキシ水酸化ニッケルの1g当たりの放電容量が220mAh未満になることがある。その場合、オキシ水酸化ニッケルの放電容量が不足し、高容量の電池が得られない。

[0030] オキシ水酸化ニッケル中に局所的に高酸化状態のニッケル酸化物等が形成された場合、高酸化状態のニッケル酸化物等は、第2プラトー領域で放電反応に寄与すると推察される。

[0031] 上記のような高酸化状態のニッケル酸化物等を所定量含むオキシ水酸化ニッケルは、第2プラトー領域でも電子伝導性の低下が抑制される。そのため、第2プラトー領域における正極合剤の電子伝導性の低下が抑止される。その結果として、電解二酸化マンガンからの集電性が高められ、アルカリ電池の高容量化が可能になる。

[0032] ただし、第2プラトー領域で得られるオキシ水酸化ニッケルの1g当たりの放電容量が25mAhをこえると、相対的に第1プラトー領域の放電容量が220mAh/g未満に低下する。一方、第2プラトー領域で得られるオキシ水酸化ニッケルの1g当たりの放電容量が10mAh未満では、第2プラトー領域で放電反応に寄与するニッケル酸化物量が少ないため、電解二酸化マンガンからの集電性を高める効果が小さくなる。

[0033] 上記のような望ましい電気特性を有するオキシ水酸化ニッケルは、オキシ水酸化ニッケル中に少量のマンガンを固溶させることにより、比較的容易に得ることができる。オキシ水酸化ニッケル中にマンガンを固溶させた場合、同時に、電池の強負荷放電特性をも大幅に高めることができる。特に、 β 型構造の結晶からなるオキシ水酸化ニッケルは、上記のような望ましい電気特性を有するとともに、放電時の体積変化が小さい点でも優れている。

[0034] マンガン以外の金属をオキシ水酸化ニッケル中に固溶させた場合にも、第2プラト一領域で放電反応に寄与する高酸化状態のニッケル酸化物等を形成させることができる。マンガン以外の金属としては、例えば亜鉛、コバルト、アルミニウム、クロム等が挙げられる。ただし、電池の強負荷放電特性を高める効果は、マンガンをオキシ水酸化ニッケル中に固溶させた場合に、極めて顕著となる。

[0035] 本発明の好ましい一態様において、オキシ水酸化ニッケルは、マンガンを固溶した β 型構造の結晶からなる。このようなオキシ水酸化ニッケルの粒子内では、局所的に、低電位の第2プラト一領域で放電に寄与する高酸化状態のニッケル酸化物が形成されている。すなわち、マンガンを固溶した β 型構造の結晶からなるオキシ水酸化ニッケルの一部は、低電位の第2プラト一領域で放電に寄与する。従って、第2プラト一領域における電解二酸化マンガンの放電時にも、正極合剤の電子伝導性が高く維持され、電解二酸化マンガンの容量を十分に利用できる。更に、オキシ水酸化ニッケル中にマンガンを固溶させた場合、電池の強負荷放電特性をも大幅に高めることができる。

[0036] マンガンを固溶した β 型構造の結晶からなるオキシ水酸化ニッケルは、例えば、マンガンを固溶した水酸化ニッケルを酸化剤で酸化すれば得られる。原料水酸化ニッケルも、 β 型構造の結晶からなることが好ましい。

[0037] 本発明の好ましい別の一態様において、オキシ水酸化ニッケルは、マンガン以外の金属を固溶した結晶からなる。このようなオキシ水酸化ニッケルの粒子内でも、局所的に、低電位の第2プラト一領域で放電に寄与する高酸化状態のニッケル酸化物が形成される。マンガン以外の金属を固溶したオキシ水酸化ニッケルも、 β 型構造の結晶からなることが好ましい。

[0038] マンガン以外の金属を固溶した結晶からなるオキシ水酸化ニッケルは、例えば、マンガン以外の金属を固溶した水酸化ニッケルを酸化剤で酸化すれば得られる。この場合も、 β 型構造の結晶からなる水酸化ニッケルを原料として用いることが好ましい。

[0039] 原料水酸化ニッケルの粒子形状は、特に限定されないが、球状もしくは鶏卵状であることが好ましい。水酸化ニッケルのタップ密度は、例えば $2.0\text{--}2.3\text{g/cm}^3$ が好ましい。

[0040] 原料水酸化ニッケルのBET比表面積は、例えば $5\text{--}20\text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。

[0041] 原料水酸化ニッケルに含まれる硫酸根濃度は、例えば $0.2\text{--}0.5\text{重量\%}$ であることが好ましい。

[0042] 原料水酸化ニッケルの体積基準の平均粒子径(D_{50})は、 $10\text{--}20\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0043] 原料水酸化ニッケルは、例えば、攪拌翼を備えた反応槽で調製することができる。反応槽には、水酸化ニッケルが成長する反応相として例えば純水を加える。反応相には、少量の還元剤を加えることが好ましく、更に窒素ガスによるバーリングを行うことが好ましい。

[0044] 原料水酸化ニッケルの出発物質には、硫酸マンガンもしくはマンガン以外の金属の硫酸塩と、硫酸ニッケルとを用いることが好ましい。ただし、硫酸ニッケルの代わりに硝酸ニッケル等を用い、硫酸マンガンの代わりに硝酸マンガン等を用いることもできる。また、マンガン以外の金属の硫酸塩の代わりに、マンガン以外の金属の硝酸塩等を用いることもできる。

[0045] 以下、マンガンを固溶した β 型構造の結晶からなるオキシ水酸化ニッケルの調製工程を例示する。なお、以下の方法は、硫酸マンガン(II)水溶液の代わりに他の金属塩を用いれば、マンガン以外の金属を固溶した結晶からなるオキシ水酸化ニッケルの調製工程にも適用できる。

[0046] 原料水酸化ニッケルの調製工程は、例えば、硫酸ニッケル(II)水溶液、硫酸マンガン(II)水溶液、水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水を、反応槽内に供給し、反応相のpHを一定に維持しながら、攪拌を続ける工程からなる。この工程で、反応相内に水酸化ニッケルの核を析出させ、核を成長させる。続いて、得られた粒子を、

上記とは別の水酸化ナトリウム水溶液中で加熱し、硫酸根を除去する。その後、粒子を水洗し、乾燥を行えば、 β 型構造の結晶からなる原料水酸化ニッケルが得られる。

- [0047] オキシ水酸化ニッケルの調製工程は、例えば、原料水酸化ニッケルを、反応相となる水酸化ナトリウム水溶液中に投入し、反応相に十分量の酸化剤を加えて攪拌する工程からなる。この工程で、原料水酸化ニッケルは酸化され、オキシ水酸化ニッケルが得られる。
- [0048] 原料水酸化ニッケルをオキシ水酸化ニッケルに変換する酸化剤としては、次亜塩素酸ナトリウム水溶液、ペルオキソ二硫酸カリウム水溶液、過酸化水素水等を用いることができる。
- [0049] オキシ水酸化ニッケルの粒子形状は、原料水酸化ニッケルに依存するが、球状もしくは鶏卵状であることが好ましい。オキシ水酸化ニッケルのタップ密度は、例えば2.1～2.4g/cm³が好ましい。
- [0050] オキシ水酸化ニッケルのBET比表面積は、例えば10～20m²/gが好ましい。
- [0051] オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根濃度は、例えば0.1～0.3重量%であることが好ましい。
- [0052] オキシ水酸化ニッケルの体積基準の平均粒子径(D_{50})は、10～20 μ mであることが好ましい。
- [0053] オキシ水酸化ニッケルに含まれるニッケルとマンガンとの合計量に占めるマンガンの含有率は、例えば0.5～10mol%であり、2～7mol%であることが好ましい。前記マンガン含有率が0.5mol%未満では、第2プラトー領域の放電容量が過小となり、10mol%をこえると、第2プラトー領域の放電容量が過大となって、第1プラトー領域の放電容量が不足する。
- [0054] オキシ水酸化ニッケルに含まれるニッケルとマンガン以外の金属(以下、金属M)との合計量に占める金属Mの含有率は、例えば0.5～10mol%であり、2～5mol%であることが好ましい。前記金属M含有率が0.5mol%未満では、第2プラトー領域の放電容量が過小となることがあり、10mol%をこえると、第2プラトー領域の放電容量が過大となって、第1プラトー領域の放電容量が不足することがある。
- [0055] 正極合剤は、さらに、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 よりなる群から選

ばれる少なくとも1種の希土類金属酸化物を含むことが好ましい。これらの希土類金属酸化物は、アルカリ電解液中に僅かに溶解して、水酸化物を形成し、再析出する。その結果、オキシ水酸化ニッケルの粒子表面に希土類金属を含む被膜が形成される。この被膜は、正極の酸素発生過電圧を高める役割を有する。

[0056] マンガンを固溶した β 型構造の結晶からなるオキシ水酸化ニッケルは、平衡電位が貴である。そのため、電池の開路電圧が比較的高く保持され、自己放電速度が大きくなる傾向にある。従って、希土類金属酸化物を正極合剤中に少量添加することが、電池の保存特性の大幅な改善につながる。

[0057] オキシ水酸化ニッケル、電解二酸化マンガン、黒鉛導電剤および希土類金属酸化物の合計に占める希土類金属酸化物の含有率は、0.1～2wt%であることが好ましく、0.5～1.5wt%であることが更に好ましい。

[0058] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

[0059] (原料水酸化ニッケルの調製)

攪拌翼を備えた反応槽に、純水と還元剤としての少量のヒドラジンを加え、槽内に窒素ガスによるバーリングを行いながら、所定濃度の硫酸ニッケル(II)水溶液、硫酸マンガン(II)水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、およびアンモニア水を、ポンプで定量供給した。その間、槽内の攪拌を続け、pHを一定に維持した。その後も、十分に槽内の攪拌を続けることで、水酸化ニッケルの核を析出させ、核を成長させた。続いて、得られた粒子を、上記とは別の水酸化ナトリウム水溶液中で加熱して、硫酸根を除去した。その後、粒子を水洗し、真空乾燥して、原料水酸化ニッケルa(組成: $\text{Ni}_{0.95} \text{Mn}_{0.05} (\text{OH})_2$)を得た。

[0060] 次に、硫酸マンガン(II)水溶液の代わりに、硫酸亜鉛(II)水溶液を用いたこと以外は、上記と同様の操作を行い、水酸化ニッケルb(組成: $\text{Ni}_{0.95} \text{Zn}_{0.05} (\text{OH})_2$)を得た。

[0061] 更に、硫酸マンガン(II)や硫酸亜鉛(II)水溶液を用いないこと以外は、上記と同様の操作を行い、ニッケル以外の金属を含まない水酸化ニッケルcを得た。

[0062] 得られた原料水酸化ニッケルaーcは、何れも β 型構造の結晶からなることを、粉末X線回折測定で確認した。また、原料水酸化ニッケルaーcは、何れも以下の物性を有した。

体積基準の平均粒子径:約20 μ m

タップ密度(タッピング回数:300回):約2.2g/cm³

BET比表面積:約10m²/g

[0063] (オキシ水酸化ニッケルの調製)

水酸化ニッケルaの200gを0.1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液1L中に投入し、酸化剤の次亜塩素酸ナトリウム水溶液(有効塩素濃度:10wt%)を十分量加えて攪拌し、オキシ水酸化ニッケルに変換した。得られた粒子は十分に水洗後、60°Cで24時間の真空乾燥を行って、オキシ水酸化ニッケルAを得た。

[0064] 原料水酸化ニッケルbおよびcに対しても、上記と同じ操作を行って、それぞれオキシ水酸化ニッケルBおよびCを得た。

[0065] 得られたオキシ水酸化ニッケルAーCは、何れも β 型構造の結晶からなることを、粉末X線回折測定で確認した。また、オキシ水酸化ニッケルAーCは、何れも以下の物性を有した。

体積基準の平均粒子径:約20 μ m

タップ密度(タッピング回数:300回):約2.3g/cm³

BET比表面積:約12m²/g

[0066] (正極合剤ペレットの作製)

電解二酸化マンガンと、オキシ水酸化ニッケルAと、黒鉛とを、重量比50:45:5の割合で配合し、混合して、正極合剤粉を得た。正極合剤粉100重量部あたり、アルカリ電解液1重量部を添加した後、正極合剤粉をミキサーで攪拌し、均一になるまで混合するとともに、一定粒度に整粒した。なお、アルカリ電解液には、水酸化カリウムの40重量%水溶液を用いた。得られた粒状物を中空円筒型に加圧成型して、正極合剤ペレットAを得た。

[0067] また、オキシ水酸化ニッケルBおよびCを用いて、上記と同じ操作を行って、それぞれ正極合剤ペレットBおよびCを得た。

[0068] (ニッケルマンガン電池の作製)

上記の正極合剤ペレットA、BおよびCを用いて、単3サイズのニッケルマンガン電池A1、B1およびC1をそれぞれ作製した。図1は、ここで作製したニッケルマンガン電池の一部を断面にした正面図である。

[0069] 正極端子を兼ねる正極ケース1には、ニッケルメッキされた鋼板からなる缶状ケースを用いた。正極ケース1の内面には、黒鉛塗装膜2を形成した。正極ケース1内には、短筒状の正極合剤ペレット3を複数個挿入した。次いで、正極合剤ペレット3を正極ケース1内で再加圧して、正極ケース1の内面に密着させた。正極合剤ペレット3の中空にはセパレータ4を挿入し、中空内面に接触させた。中空内の缶状ケース底部には、絶縁キヤップ5を配した。

[0070] 次に、正極ケース1内にアルカリ電解液を注液して、正極合剤ペレット3とセパレータ4とを湿潤させた。電解液の注液後、セパレータ4の内側にゲル状負極6を充填した。ゲル状負極6には、ゲル化剤としてのポリアクリル酸ナトリウム、アルカリ電解液および負極活物質としての亜鉛粉末からなるものを用いた。アルカリ電解液には、水酸化カリウムの40重量%水溶液を用いた。

[0071] 一方、短筒状の中心部と薄肉の外周部からなり、外周部の周縁端部に内溝を有する樹脂製封口板7を準備した。封口板7の周縁端部の内溝には、負極端子を兼ねる底板8の周縁端部をはめ込んだ。封口板7と底板8との間には、絶縁ワッシャ9を介在させた。封口板7の中心部の中空には、釘状の負極集電体10を挿入した。

[0072] 上記のように予め封口板7、底板8および絶縁ワッシャ9と一体化された負極集電体10を、ゲル状負極6に挿入した。次いで、正極ケース1の開口端部を、封口板7の周縁端部を介して、底板8の周縁端部にかしめつけ、正極ケース1の開口を密閉した。最後に、正極ケース1の外表面を外装ラベル11で被覆し、ニッケルマンガン電池を完成させた。

[0073] (モデルセルの作製)

オキシ水酸化ニッケル単独の電気特性に関する知見を得るために、上記のニッケルマンガン電池と類似の構造を有するモデルセルを作製した。

オキシ水酸化ニッケルAと、黒鉛とを、重量比92:8の割合で配合し、混合して、モ

モデル合剤粉を得た。モデル合剤粉100重量部あたり、アルカリ電解液1重量部を添加した後、モデル合剤粉をミキサーで攪拌し、均一になるまで混合するとともに、一定粒度に整粒した。なお、アルカリ電解液には、水酸化カリウムの40重量%水溶液を用いた。得られた粒状物を中空円筒型に加圧成型して、モデル合剤ペレットAを得た。

[0074] モデル合剤ペレットAを用いたこと以外、上記と同様の操作を行って、図1に示す単3サイズのアルカリ電池と同様のモデルセルA2を組み立てた。モデルセルに含まれるオキシ水酸化ニッケル(NiOOH)の量は9.0gとし、モデルセルには十分量のゲル状負極を充填した。

[0075] また、オキシ水酸化ニッケルBおよびCを用いて、上記と同じ操作を行って、それぞれモデル合剤ペレットBおよびCを作製し、次いでモデルセルB2およびC2を組み立てた。

[0076] 各モデルセルの正極端子と負極端子には、それぞれ集電を取るためのニッケルリードを溶接した。次いで、正極ケースの端部に孔を開けて、水酸化カリウムの40重量%水溶液を満たしたビーカー中に浸漬させた。ビーカー中には、Hg/HgO電極を参照電極として浸漬させた。こうしてHg/HgO電極に対するモデルセルの正極および負極の電位をそれぞれ測定する準備をした。モデルセルは、いずれも正極容量で規制されている。モデルセルを含む上記測定装置によれば、基本的に電解二酸化マンガンを含有しないオキシ水酸化ニッケル単独からなる正極の放電特性を観測できる。

[0077] (ニッケルマンガン電池の評価)

〈低負荷放電特性〉

初度のニッケルマンガン電池A1～C1を、それぞれ20°Cで45mA(低負荷)の定電流で連続放電させ、電池電圧が0.9Vに至るまでの放電容量を測定した。この際の放電曲線を図2に示す。

[0078] 〈強負荷放電特性〉

初度のニッケルマンガン電池A1～C1を、それぞれ20°Cで1Wの定電力で連続放電させ、電池電圧が終止電圧0.9Vに至るまでの放電時間を測定した。

ニッケルマンガン電池C1について得られた低負荷放電における放電容量および強負荷放電における放電時間を、それぞれ基準値100として、各電池で得られた結果をニッケルマンガン電池C1に対する相対値で表1に示す。

[0079] [表1]

電池の種類	オキシ水酸化ニッケルの種類 (異種金属元素:含有率)	45mA 放電容量 <to 0.9V> 相対値	1W 放電時間 <to 0.9V> 相対値
A1	オキシ水酸化ニッケルA (Mn: 5mol%)	108	110
B1	オキシ水酸化ニッケルB (Zn: 5mol%)	101	100
C1	オキシ水酸化ニッケルC (異種金属なし)	100 (基準)	100 (基準)

[0080] 表1より、マンガンを固溶した β 型構造の結晶からなるオキシ水酸化ニッケル(オキシ水酸化ニッケルA)を用いたニッケルマンガン電池A1は、低負荷放電および強負

荷放電の両方において、優れた特性を有することがわかる。

[0081] 図2の放電曲線において、1.6V近傍の電圧域は、主にオキシ水酸化ニッケルの放電反応が進行する領域であり、1.2V近傍の電圧域は、主に電解二酸化マンガンの放電反応が進行する領域である。

図2から明らかなように、低負荷放電で生じた電池間での容量差は、主にオキシ水酸化ニッケルの放電反応が進行する領域よりも、主に電解二酸化マンガンの放電反応が進行する低電圧側の領域において顕著である。

[0082] (モデルセルの評価)

ニッケルマンガン電池の評価結果を更に考察するために、上述のモデルセルA2～C2を、それぞれ20°Cで45mAの定電流(すなわちオキシ水酸化ニッケルの1g当たり5mAの定電流)で連続放電させた。そのとき得られた、Hg/HgO電極に対する正極電位と、オキシ水酸化ニッケルの1g当たり放電容量との関係を示す電位曲線を図3に示す。

[0083] 図3において、オキシ水酸化ニッケルAを用いたモデルセルA2およびオキシ水酸化ニッケルBを用いたモデルセルB2の正極の電位曲線中には、それぞれ2段のプラトーが認められる。第1プラトーは、Hg/HgO電極に対して+500～+100mVの領域に認められる。第2プラトーは、Hg/HgO電極に対して+100～-400mVの領域に認められる。

[0084] しかし、モデルセルB2の第1プラトー領域の容量は、モデルセルA2の第1プラトー領域の容量よりも、かなり少なくなっている。逆に、モデルセルB2の第2プラトー領域の容量は、モデルセルA2の第2プラトー領域の容量よりも多くなっている。

[0085] 一方、オキシ水酸化ニッケルCを用いたモデルセルC2の正極の電位曲線においては、第1プラトー領域の容量は最も大きいが、第2プラトー領域が認められない。

[0086] このようなオキシ水酸化ニッケル単独からなる正極の評価結果を考慮すると、ニッケルマンガン電池の評価で得られた低負荷放電時の挙動(図2)を以下のように理解できる。

[0087] オキシ水酸化ニッケルCは、図3で示されたように、第1プラトー領域だけで、2価近傍まで完全放電する。そのため、オキシ水酸化ニッケルCの電子伝導性は、Hg/H

gO電極に対して+100～-400mVの第2プラトー領域で急激に低下する。同様に、ニッケルマンガン電池C1では、第2プラトー領域で、正極合剤全体の電子伝導性が低下する。その結果、主に第2プラトー領域で放電する電解二酸化マンガンからは、容量を十分に取り出しにくくなる。

[0088] 一方、オキシ水酸化ニッケルBの第1プラトー領域の放電容量は、図3で示されたように、かなり少なくなっている。そのため、ニッケルマンガン電池B1では、第1プラトー領域の放電容量が不足することになり、結局、高容量の電池は得られなくなる。

[0089] ところが、オキシ水酸化ニッケルAの第1プラトー領域の放電容量は比較的大きく、第2プラトー領域にも適量の残余容量を有している。そのため、ニッケルマンガン電池A1は、第1プラトー領域の放電容量が不足することがなく、かつ第2プラトー領域でも正極合剤は高い電子伝導性を保持できる。従って、第2プラトー領域では、電解二酸化マンガンから十分な容量を取り出すことができる。

[0090] 以上のような理由で、ニッケルマンガン電池A1は、最も高い放電容量を与えたものと考えられる。このように、本発明によれば、効率良くアルカリ電池の高容量化を図ることができる。

[0091] 既述のように、第1プラトー領域では、通常のオキシ水酸化ニッケルによる放電容量が得られ、第2プラトー領域では、異種元素の固溶により局所的に形成された高酸化状態のニッケル酸化物等による放電容量が得られると考えられる。

[0092] 特に異種元素としてマンガンを固溶させたオキシ水酸化ニッケルは、特異性を有し、0.5～10mol%という広いマンガン含有率の範囲で、モデルセルA2と同様の好ましい電位曲線を与えた。

[0093] 表1では、マンガンを固溶したオキシ水酸化ニッケルAを用いたニッケルマンガン電池A1において、極めて優れた強負荷放電特性が得られている。これは、マンガンをオキシ水酸化ニッケルの結晶に固溶させた場合、亜鉛等の別の元素を固溶させた場合に比較して、オキシ水酸化ニッケル中に局所的に形成される高酸化状態のニッケル酸化物のプロトン拡散性や電子伝導性が優れるためと考えられる。このように、強負荷放電特性の向上という観点からは、マンガンを固溶したオキシ水酸化ニッケルが最も優れている。

実施例 2

[0094] (原料水酸化ニッケルの作製)

硫酸ニッケル(II)水溶液の供給量と硫酸マンガン(II)水溶液の供給量との比率を変更したこと以外、実施例1と同様の操作を行って、それぞれ以下の原料水酸化ニッケルを得た。

原料水酸化ニッケルd(組成:Ni_{0.97}Mn_{0.03}(OH)₂)

原料水酸化ニッケルe(組成:Ni_{0.94}Mn_{0.06}(OH)₂)

原料水酸化ニッケルf(組成:Ni_{0.91}Mn_{0.09}(OH)₂)

[0095] 次に、硫酸マンガン(II)水溶液の代わりに、硫酸亜鉛(II)水溶液を用いたこと以外は、上記と同様の操作を行い、それぞれ以下の原料水酸化ニッケルを得た。

原料水酸化ニッケルg(組成:Ni_{0.97}Zn_{0.03}(OH)₂)

原料水酸化ニッケルh(組成:Ni_{0.94}Zn_{0.06}(OH)₂)

原料水酸化ニッケルi(組成:Ni_{0.91}Zn_{0.09}(OH)₂)

[0096] 更に、硫酸マンガン(II)水溶液の代わりに、硫酸亜鉛(II)水溶液と硫酸コバルト水溶液とを組み合わせて用いたこと以外は、上記と同様の操作を行い、それぞれ以下の原料水酸化ニッケルを得た。

原料水酸化ニッケルj(組成:Ni_{0.96}Zn_{0.03}Co_{0.01}(OH)₂)

原料水酸化ニッケルk(組成:Ni_{0.93}Zn_{0.06}Co_{0.01}(OH)₂)

原料水酸化ニッケルl(組成:Ni_{0.90}Zn_{0.09}Co_{0.01}(OH)₂)

[0097] 得られた原料水酸化ニッケルd～lは、何れも β 型構造の結晶からなることを、粉末X線回折測定で確認した。また、水酸化ニッケルd～lは、何れも以下の物性を有した。

体積基準の平均粒子径:約20 μ m

タップ密度(タッピング回数:300回):約2.2 g/cm³

BET比表面積:約10 m²/g

[0098] (オキシ水酸化ニッケルの調製)

原料水酸化ニッケルd～lの酸化を実施例1と同様の操作で行って、オキシ水酸化ニッケルD～Lに変換した。

得られたオキシ水酸化ニッケルD～Lは、何れも β 型構造の結晶からなることを、粉末X線回折測定で確認した。また、オキシ水酸化ニッケルD～Lは、何れも以下の物性を有した。

体積基準の平均粒子径:約20 μ m

タップ密度(タッピング回数:300回):約2.3 g/cm³

BET比表面積:約12 m²/g

[0099] (正極合剤ペレットの作製)

オキシ水酸化ニッケルD～Lを用いたこと以外、実施例1と同様の操作を行って、それぞれ正極合剤ペレットD～Lを得た。

[0100] (ニッケルマンガン電池の作製)

上記の正極合剤ペレットD～Lを用いたこと以外、実施例1と同様の操作を行って、単3サイズのニッケルマンガン電池D1～L1をそれぞれ作製した。

[0101] (モデルセルの作製)

オキシ水酸化ニッケル単独の電気特性に関する知見を得るために、実施例1の場合と同様のモデルセルを作製した。すなわち、オキシ水酸化ニッケルと、黒鉛とを、重量比92:8の割合で配合し、実施例1と同様の操作を行って、モデル合剤ペレットD～Lを得た。そして、モデル合剤ペレットD～Lを用いて、実施例1と同様のモデルセルD2～L2を組み立てた。また、実施例1と同様に、正極の放電特性を観測するためのモデルセルを含む測定装置を組み立てた。

[0102] (モデルセルの評価)

上述のモデルセルD2～L2を、それぞれ20°Cで45mAの定電流(すなわちオキシ水酸化ニッケルの1g当たり5mAの定電流)で連続放電させた。その際、Hg/HgO電極に対して+500～+100mVの第1プラトー領域および+100～-400mVの第2プラトー領域で得られた放電容量を、まとめて表2に示す。

[0103] なお、モデルセルD2～L2の正極の電位曲線には、いずれも2段のプラトーが明確に認められた。また、オキシ水酸化ニッケルに含まれる異種金属の含有率を増すと、高電位側の第1プラトー領域の放電容量が減少し、低電位側の第2プラトー領域の放電容量が増す傾向にあった。

[0104] [表2]

モデルセルの種類	オキシ水酸化ニッケルの種類 (異種金属元素:含有率)	第1プラトー領域 (+500～+100mV) の放電容量 (mAh/g)		第2プラトー領域 (+100～-400mV) の放電容量 (mAh/g)
		第1プラトー領域 (+500～+100mV) の放電容量 (mAh/g)	第2プラトー領域 (+100～-400mV) の放電容量 (mAh/g)	
D2	オキシ水酸化ニッケルD (Mn: 3mol%)	245	13	
E2	オキシ水酸化ニッケルE (Mn: 6mol%)	236	17	
F2	オキシ水酸化ニッケルF (Mn: 9mol%)	228	20	
G2	オキシ水酸化ニッケルG (Zn: 3mol%)	227	22	
H2	オキシ水酸化ニッケルH (Zn: 6mol%)	219	28	
I2	オキシ水酸化ニッケルI (Zn: 9mol%)	212	32	
J2	オキシ水酸化ニッケルJ (Zn: 3mol%、Co: 1mol%)	230	23	
K2	オキシ水酸化ニッケルK (Zn: 6mol%、Co: 1mol%)	219	27	
L2	オキシ水酸化ニッケルL (Zn: 9mol%、Co: 1mol%)	214	30	

[0105] (ニッケルマンガン電池の評価)

〈低負荷放電特性〉

初度のニッケルマンガン電池D1～L1を、それぞれ20°Cで45mAの定電流で連続放電させ、電池電圧が0.9Vに至るまでの放電容量を測定した。

[0106] 〈強負荷放電特性〉

初度のニッケルマンガン電池D1～L1を、それぞれ20°Cで1Wの定電力で連続放電させ、電池電圧が終止電圧0.9Vに至るまでの放電時間を測定した。

[0107] 実施例1のニッケルマンガン電池C1について得られた低負荷放電における放電容量および強負荷放電における放電時間を、それぞれ基準値100として、各電池で得られた結果をニッケルマンガン電池C1に対する相対値で表3に示す。

[0108] [表3]

電池の種類	オキシ水酸化ニッケルの種類 (異種金属元素:含有率)	45mA 放電容量 <to 0.9V> 相対値	1W 放電時間 <to 0.9V> 相対値
D1	オキシ水酸化ニッケルD (Mn: 3mol%)	108	109
E1	オキシ水酸化ニッケルE (Mn: 6mol%)	107	110
F1	オキシ水酸化ニッケルF (Mn: 9mol%)	106	109
G1	オキシ水酸化ニッケルG (Zn: 3mol%)	103	100
H1	オキシ水酸化ニッケルH (Zn: 6mol%)	99	98
I1	オキシ水酸化ニッケルI (Zn: 9mol%)	98	98
J1	オキシ水酸化ニッケルJ (Zn: 3mol%、Co: 1mol%)	104	100
K1	オキシ水酸化ニッケルK (Zn: 6mol%、Co: 1mol%)	99	99
L1	オキシ水酸化ニッケルL (Zn: 9mol%、Co: 1mol%)	99	99

[0109] 表2において、モデルセルD2、E2、F2、G2およびJ2の正極は、いずれも第1プラトー領域に220mAh/g以上の放電容量を有し、第2プラトー領域に10~25mAh

／gの放電容量を有する。そして、表3より、低負荷放電での放電容量は、ニッケルマンガン電池D1、E1、F1、G1およびJ1において、ニッケルマンガン電池C1よりも3～8%向上していることがわかる。

[0110] このような低負荷放電特性の向上は、第1に、オキシ水酸化ニッケルD、E、F、GおよびJが、第1プラトー領域に適度な大きさの放電容量を有することに基づいている。そして、第2に、オキシ水酸化ニッケルD、E、F、GおよびJが、第2プラトー領域にも適度な残余容量を有するため、電解二酸化マンガンの放電時に正極合剤の電子伝導性が維持され、電解二酸化マンガンの利用率が向上したことに基づいている。

[0111] 一方、モデルセルH2、I2、K2およびL2の正極は、いずれも第1プラトー領域の放電容量が不足しており、そのことが原因で電池の高容量化が達成されていない。

[0112] また、強負荷放電特性は、マンガンを固溶したオキシ水酸化ニッケルD、EおよびFを用いたニッケルマンガン電池D1、E1およびF1において、顕著に向上している。このような差が生じた理由は、マンガンをオキシ水酸化ニッケルの結晶に固溶させて生成させた高酸化状態のニッケル酸化物は、ZnやCoのような異種金属により生成させた高酸化状態のニッケル酸化物に比べて、プロトン拡散性や電子伝導性に優れているためと考えられる。

実施例 3

[0113] オキシ水酸化ニッケルに含まれるニッケルとマンガンとの合計に占めるマンガンの含有率を、以下の要領で表4に記載のように変化させたこと以外、実施例1と同様の操作を行って、それぞれ正極合剤ペレットM1～M7を得た。

[0114] (原料水酸化ニッケルの調製)

硫酸ニッケル(II)水溶液の供給量と硫酸マンガン(II)水溶液の供給量との比率を変更したこと以外、実施例1と同様の操作を行って、それぞれ以下の原料水酸化ニッケルを得た。

[0115] 原料水酸化ニッケルm1(組成:Ni_{0.999}Mn_{0.001}(OH)₂)
 原料水酸化ニッケルm2(組成:Ni_{0.995}Mn_{0.005}(OH)₂)
 原料水酸化ニッケルm3(組成:Ni_{0.99}Mn_{0.01}(OH)₂)
 原料水酸化ニッケルm4(組成:Ni_{0.96}Mn_{0.04}(OH)₂)

原料水酸化ニッケルm5(組成:Ni_{0.93}Mn_{0.07}(OH)₂)

原料水酸化ニッケルm6(組成:Ni_{0.9}Mn_{0.1}(OH)₂)

原料水酸化ニッケルm7(組成:Ni_{0.88}Mn_{0.12}(OH)₂)

[0116] 得られた原料水酸化ニッケルm1～m7は、何れも β 型構造の結晶からなることを、粉末X線回折測定で確認した。また、水酸化ニッケルm1～m7は、何れも以下の物性を有した。

体積基準の平均粒子径:15～20 μ m

タップ密度(タッピング回数:300回):2.1～2.2g/cm³

BET比表面積:8～12m²/g

[0117] (オキシ水酸化ニッケルの調製)

原料水酸化ニッケルm1～m7の酸化を実施例1と同様の操作で行って、オキシ水酸化ニッケルM1～M7に変換した。

得られたオキシ水酸化ニッケルM1～M7は、何れも β 型構造の結晶からなることを、粉末X線回折測定で確認した。また、オキシ水酸化ニッケルM1～M7は、何れも以下の物性を有した。

体積基準の平均粒子径:15～20 μ m

タップ密度(タッピング回数:300回):2.2～2.3g/cm³

BET比表面積:約10～14m²/g

[0118] (正極合剤ペレットの作製)

オキシ水酸化ニッケルM1～M7を用いたこと以外、実施例1と同様の操作を行って、それぞれ正極合剤ペレットM1～M7を得た。得られた正極合剤ペレットM1～M7を用いたこと以外、実施例1と同様の操作を行って、単3サイズのニッケルマンガン電池M1～M7をそれぞれ作製した。

[0119] (ニッケルマンガン電池の評価)

〈低負荷放電特性〉

初度のニッケルマンガン電池M1～M7を、それぞれ20℃で45mAの定電流で連続放電させ、電池電圧が0.9Vに至るまでの放電容量を測定した。

[0120] 〈強負荷放電特性〉

初度のニッケルマンガン電池M1～M7を、それぞれ20℃で1Wの定電力で連続放電させ、電池電圧が終止電圧0.9Vに至るまでの放電時間を測定した。

[0121] 実施例1のニッケルマンガン電池C1について得られた低負荷放電における放電容量および強負荷放電における放電時間を、それぞれ基準値100として、各電池で得られた結果をニッケルマンガン電池C1に対する相対値で表4に示す。

[0122] [表4]

電池の種類	オキシ水酸化ニッケルの種類 (異種金属元素:含有率)	45mA 放電容量 <to 0.9V> 相対値	1W 放電時間 <to 0.9V> 相対値
M1	オキシ水酸化ニッケルM1 (Mn: 0.1mol%)	101	100
M2	オキシ水酸化ニッケルM2 (Mn: 0.5mol%)	105	103
M3	オキシ水酸化ニッケルM3 (Mn: 1mol%)	106	106
M4	オキシ水酸化ニッケルM4 (Mn: 4mol%)	108	109
M5	オキシ水酸化ニッケルM5 (Mn: 7mol%)	107	107
M6	オキシ水酸化ニッケルM6 (Mn: 10mol%)	105	104
M7	オキシ水酸化ニッケルM7 (Mn: 12mol%)	100	98
C1	オキシ水酸化ニッケルC (異種金属なし)	100 (基準)	100 (基準)

[0123] 表4より、0.5~10mol%という広いマンガン含有率の範囲で、ニッケルマンガン電池の低負荷および高負荷放電時に、高容量化の効果が得られることがわかる。

実施例 4

[0124] (ニッケルマンガン電池の作製)

正極合剤ペレットの作製において、電解二酸化マンガンと、オキシ水酸化ニッケルAと、黒鉛と、酸化物添加剤とを、重量比49:45:5:1の割合で配合し、混合して、正極合剤粉を得たこと以外、実施例1のニッケルマンガン電池A1と同じ電池を作製し、その評価を行った。そして、酸化物添加剤による効果を検討した。

[0125] 酸化物添加剤として酸化イットリウム(Y_2O_3)、酸化エルビウム(Er_2O_3)、酸化ツリウム(Tm_2O_3)、酸化イッテルビウム(Yb_2O_3)、酸化ルテチウム(Lu_2O_3)および酸化亜鉛(ZnO)を用いた電池を、それぞれニッケルマンガン電池P、Q、R、S、TおよびUとした。一方、酸化物添加剤を用いないこと以外、上記と同様の操作により作製した電池をニッケルマンガン電池Vとした。

[0126] (ニッケルマンガン電池の評価)

〈低負荷放電特性〉

初度のニッケルマンガン電池P～Vを、それぞれ20°Cで45mAの定電流で連続放電させ、電池電圧が0.9Vに至るまでの放電容量を測定した。

[0127] 〈保存特性〉

60°Cで1週間保存後のニッケルマンガン電池P～Vを、それぞれ20°Cで45mAの定電流で連続放電させ、電池電圧が終止電圧0.9Vに至るまでの放電容量を測定した。

[0128] 初度のニッケルマンガン電池Vについて得られた低負荷放電における放電容量を、基準値100として、各電池で得られた結果を初度のニッケルマンガン電池Vに対する相対値で表5に示す。

[0129] [表5]

電池の種類	オキシ水酸化ニッケルの種類	添加物の種類	45mA 放電容量 相対値		60°C1週間保存後 45mA 放電容量 相対値
			初度	45mA 放電容量 相対値	
P	オキシ水酸化ニッケルA	Y_2O_3	101		94
Q	オキシ水酸化ニッケルA	Er_2O_3	101		95
R	オキシ水酸化ニッケルA	Tm_2O_3	100		95
S	オキシ水酸化ニッケルA	Yb_2O_3	101		95
T	オキシ水酸化ニッケルA	Lu_2O_3	100		94
U	オキシ水酸化ニッケルA	ZnO	100		88
V	オキシ水酸化ニッケルA	なし	100		87

[0130] 表5より、希土類金属酸化物(酸化イットリウム、酸化エルビウム、酸化ツリウム、酸化イッテルビウム、および酸化ルテチウムの何れか)を正極合剤に含有させた場合でも

、初度の電池の放電容量は、酸化物添加剤を用いないニッケルマンガン電池Vと殆ど差がないことがわかる。

[0131] 一方、60°Cで1週間保存後の電池の容量は、希土類金属酸化物を用いた電池P-Tにおいて、非常に優れることがわかる。希土類金属酸化物は、アルカリ電解液中に僅かに溶解して水酸化物を形成し、オキシ水酸化ニッケル粒子の表面に再析出して被膜を形成すると考えられる。その結果、正極の酸素発生過電圧が高まり、自己放電反応が抑制されるものと推察される。

[0132] マンガンを固溶した β 型構造の結晶からなるオキシ水酸化ニッケルは、平衡電位が貴である。そのため、電池の開路電圧が比較的高く保持され、自己放電速度が大きくなる傾向にある。従って、希土類金属酸化物の正極合剤への添加は、マンガンを固溶した β 型構造の結晶からなるオキシ水酸化ニッケルを用いた電池の保存特性を改善する場合に、特に有効である。

実施例 5

[0133] (ニッケルマンガン電池の作製)

正極合剤ペレットの作製において、オキシ水酸化ニッケルAと電解二酸化マンガンとの重量比を、表6記載のように変更し、オキシ水酸化ニッケルAと電解二酸化マンガンとの合計95重量部と黒鉛導電剤5重量部とを混合して、正極合剤粉を得たこと以外、実施例1のニッケルマンガン電池A1と同じ電池W1-W8を作製し、その評価を行った。

[0134] (ニッケルマンガン電池の評価)

〈低負荷放電特性〉

初度のニッケルマンガン電池W1-W8を、それぞれ20°Cで45mAの定電流で連続放電させ、電池電圧が0.9Vに至るまでの放電容量を測定した。

[0135] 〈強負荷放電特性〉

初度のニッケルマンガン電池W1-W8を、それぞれ20°Cで1Wの定電力で連続放電させ、電池電圧が終止電圧0.9Vに至るまでの放電時間を測定した。

[0136] 実施例1のニッケルマンガン電池C1について得られた低負荷放電における放電容量および強負荷放電における放電時間を、それぞれ基準値100として、各電池で得

られた結果をニッケルマンガン電池C1に対する相対値で表6に示す。

[0137] [表6]

電池の種類	オキシ水酸化ニッケルAと電解二酸化マンガンとの混合比率（重量比）	45mA 放電容量 <to 0.9V> 相対値	1W 放電時間 <to 0.9V> 相対値
W1	オキシ水酸化ニッケルA:電解二酸化マンガン = 5:95	113	96
W2	オキシ水酸化ニッケルA:電解二酸化マンガン = 10:90	112	101
W3	オキシ水酸化ニッケルA:電解二酸化マンガン = 20:80	111	105
W4	オキシ水酸化ニッケルA:電解二酸化マンガン = 40:60	109	110
W5	オキシ水酸化ニッケルA:電解二酸化マンガン = 60:40	106	112
W6	オキシ水酸化ニッケルA:電解二酸化マンガン = 80:20	103	113
W7	オキシ水酸化ニッケルA:電解二酸化マンガン = 90:10	99	113
W8	オキシ水酸化ニッケルA:電解二酸化マンガン = 95:5	95	112
C1	オキシ水酸化ニッケルC:電解二酸化マンガン = 45:50	100 (基準)	100 (基準)

[0138] 表6より、電池特性のバランスを考慮すると、オキシ水酸化ニッケルと電解二酸化マンガンとの合計量に占めるオキシ水酸化ニッケルの含有率が、10～80wt%であり、前記合計量に占める電解二酸化マンガンの含有率が、20～90wt%であることが好ましいことが理解できる。

実施例 6

[0139] (ニッケルマンガン電池の作製)

正極合剤ペレットの作製において、オキシ水酸化ニッケルAと電解二酸化マンガンとの重量比を50:50に変更し、オキシ水酸化ニッケルAと電解二酸化マンガンと黒鉛導電剤との合計に占める黒鉛導電剤の含有率を表7記載のように変更して正極合剤粉を得たこと以外、実施例1のニッケルマンガン電池A1と同じ電池X1～X4を作製し、その評価を行った。

[0140] (ニッケルマンガン電池の評価)

〈低負荷放電特性〉

初度のニッケルマンガン電池X1～X4を、それぞれ20°Cで45mAの定電流で連続放電させ、電池電圧が0.9Vに至るまでの放電容量を測定した。

[0141] 〈強負荷放電特性〉

初度のニッケルマンガン電池X1～X4を、それぞれ20°Cで1Wの定電力で連続放電させ、電池電圧が終止電圧0.9Vに至るまでの放電時間を測定した。

[0142] 実施例1のニッケルマンガン電池C1について得られた低負荷放電における放電容量および強負荷放電における放電時間を、それぞれ基準値100として、各電池で得られた結果をニッケルマンガン電池C1に対する相対値で表7に示す。

[0143] [表7]

電池の種類	オキシ水酸化ニッケルと電解二酸化マンガンヒ 黒鉛導電剤との合計に占める 黒鉛導電剤の含有率(wt%)	45mA 放電容量 <to 0.9V> 相対値	1W 放電時間 <to 0.9V> 相対値
X1	3	103	103
X2	5	108	109
X3	8	107	110
X4	10	104	108
C1	5	100 (基準)	100 (基準)

[0144] 表7より、電池特性のバランスを考慮すると、オキシ水酸化ニッケルと電解二酸化マ
ンガンと黒鉛導電剤との合計量に占める黒鉛導電剤の含有率は、3~10wt%が好

まいことが理解できる。

実施例 7

[0145] (ニッケルマンガン電池の作製)

正極合剤ペレットの作製において、電解二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルAと黒鉛導電剤とを、重量比49:45:5の割合で配合し、更に Y_2O_3 を配合し、オキシ水酸化ニッケルAと電解二酸化マンガンと黒鉛導電剤と Y_2O_3 との合計に占める Y_2O_3 の含有率を表8記載のように変更して正極合剤粉を得たこと以外、実施例1のニッケルマンガン電池A1と同じ電池Y1～Y5を作製し、その評価を行った。

[0146] (ニッケルマンガン電池の評価)

〈低負荷放電特性〉

初度のニッケルマンガン電池Y1～Y5を、それぞれ20°Cで45mAの定電流で連続放電させ、電池電圧が0.9Vに至るまでの放電容量を測定した。

[0147] 〈保存特性〉

60°Cで1週間保存後のニッケルマンガン電池Y1～Y5を、それぞれ20°Cで45mAの定電流で連続放電させ、電池電圧が終止電圧0.9Vに至るまでの放電容量を測定した。

[0148] 実施例4の初度のニッケルマンガン電池Vについて得られた低負荷放電における放電容量を、基準値100として、各電池で得られた結果を初度のニッケルマンガン電池Vに対する相対値で表8に示す。

[0149] [表8]

電池の種類	オキシ水酸化ニッケルと電解ニ酸化マンガンヒ 黒鉛導電剤と Y_2O_3 との合計に占める Y_2O_3 の含有率(wt%)	45mA 放電容量 <to 0.9V> 相対値		60°C1週間保存後 45mA 放電容量 相対値
		Y1	Y2	
Y1	0.1	100	100	92
Y2	0.5	100	100	93
Y3	1.0	101	101	94
Y4	1.5	101	101	94
Y5	2.0	100	100	94
V	0	100 (基準)	100 (基準)	87

[0150] 表8より、 Y_2O_3 を正極合剤全体の0.1~2wt%の比率で含有させた場合にも、実施例4のニッケルマンガン電池Pとほぼ同じ水準の保存特性が得られることがわかる。

また、同様のことが他の希土類金属酸化物についても言えると推察される。以上のこととは、ここでは詳細は示さないが、実際に確認されている。

[0151] なお、上記実施例では、いずれも体積基準の平均粒子径が15~20 μ m、タップ密度(タッピング回数:300回)が2.2~2.3g/cm³、BET比表面積が約10~14m²/gのオキシ水酸化ニッケルを用いたが、本発明はこれらの粉物性値を必須とするものではない。上記以外の粉物性値を有するオキシ水酸化ニッケルも、本発明において用いることができる。

[0152] 更に、上記実施例では、いわゆるインサイドアウト型の構造を有するアルカリ電池を作製したが、本発明は、ボタン型、角型等の別構造の電池にも適応可能である。

産業上の利用可能性

[0153] 以上のように、本発明によれば、アルカリ電池の効率的な高容量化が可能であり、強負荷放電特性の向上も期待できる。従って、産業上の価値は非常に大きい。本発明は、一次電池としてのアルカリ電池に適用でき、ニッケルマンガン電池において特に有効である。

請求の範囲

[1] 正極、負極およびアルカリ電解液からなり、
前記正極は、オキシ水酸化ニッケル、電解二酸化マンガンおよび黒鉛導電剤を含む正極合剤からなり、
前記オキシ水酸化ニッケルは、マンガンを固溶した β 型構造の結晶からなり、
前記オキシ水酸化ニッケルに含まれるニッケルと前記マンガンとの合計量に占める前記マンガンの含有率が、0.5～10mol%であるアルカリ電池。

[2] 正極、負極およびアルカリ電解液からなり、
前記正極は、オキシ水酸化ニッケル、電解二酸化マンガンおよび黒鉛導電剤を含む正極合剤からなり、
前記オキシ水酸化ニッケルと前記黒鉛導電剤との混合物からなる成形体を、KOHを40wt%含む水溶液中に浸漬し、前記成形体に前記オキシ水酸化ニッケルの1g当たり5mAの定電流を印加した場合、前記成形体の電位は、Hg/HgO電極に対して+500～+100mVの第1プラトー領域と、Hg/HgO電極に対して+100～-400mVの第2プラトー領域とを有し、
前記第1プラトー領域における前記オキシ水酸化ニッケルの1g当たりの放電容量が、220～250mAhであり、
前記第2プラトー領域における前記オキシ水酸化ニッケルの1g当たりの放電容量が、10～25mAhであるアルカリ電池。

[3] 前記正極合剤に含まれる前記オキシ水酸化ニッケルと前記電解二酸化マンガンとの合計量に占める前記オキシ水酸化ニッケルの含有率が、10～80wt%であり、前記合計量に占める前記電解二酸化マンガンの含有率が、20～90wt%である請求項1記載のアルカリ電池。

[4] 前記正極合剤に含まれる前記オキシ水酸化ニッケルと前記電解二酸化マンガンとの合計量に占める前記オキシ水酸化ニッケルの含有率が、10～80wt%であり、前記合計量に占める前記電解二酸化マンガンの含有率が、20～90wt%である請求項2記載のアルカリ電池。

[5] 前記正極合剤に含まれる前記オキシ水酸化ニッケルと前記電解二酸化マンガンと

前記黒鉛導電剤との合計量に占める前記黒鉛導電剤の含有率が、3～10wt%である請求項1記載のアルカリ電池。

- [6] 前記正極合剤に含まれる前記オキシ水酸化ニッケルと前記電解二酸化マンガンと前記黒鉛導電剤との合計量に占める前記黒鉛導電剤の含有率が、3～10wt%である請求項2記載のアルカリ電池。
- [7] 前記正極合剤が、さらに、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 よりなる群から選ばれる少なくとも1種の希土類金属酸化物を含み、前記オキシ水酸化ニッケル、前記電解二酸化マンガン、前記黒鉛導電剤および前記希土類金属酸化物の合計に占める前記希土類金属酸化物の含有率が、0.1～2wt%である請求項1記載のアルカリ電池。
- [8] 前記正極合剤が、さらに、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 よりなる群から選ばれる少なくとも1種の希土類金属酸化物を含み、前記オキシ水酸化ニッケル、前記電解二酸化マンガン、前記黒鉛導電剤および前記希土類金属酸化物の合計に占める前記希土類金属酸化物の含有率が、0.1～2wt%である請求項2記載のアルカリ電池。

補正書の請求の範囲

[2005年6月28日 (28. 06. 05) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲2は補正された；他の請求の範囲は変更なし。 (2頁)]

[1] 正極、負極およびアルカリ電解液からなり、
前記正極は、オキシ水酸化ニッケル、電解二酸化マンガンおよび黒鉛導電剤を含む正極合剤からなり、
前記オキシ水酸化ニッケルは、マンガンを固溶した β 型構造の結晶からなり、
前記オキシ水酸化ニッケルに含まれるニッケルと前記マンガンとの合計量に占める前記マンガンの含有率が、0.5～10mol%であるアルカリ電池。

[2] (補正後) 正極、負極およびアルカリ電解液からなり、
前記正極は、オキシ水酸化ニッケル、電解二酸化マンガンおよび黒鉛導電剤を含む正極合剤からなり、
前記オキシ水酸化ニッケルは、マンガンを固溶した β 型構造の結晶からなり、
前記オキシ水酸化ニッケルと前記黒鉛導電剤との混合物からなる成形体を、KOHを40wt%含む水溶液中に浸漬し、前記成形体に前記オキシ水酸化ニッケルの1g当たり5mAの定電流を印加した場合、前記成形体の電位は、Hg/HgO電極に対して+500～+100mVの第1プラトー領域と、Hg/HgO電極に対して+100～-400mVの第2プラトー領域とを有し、
前記第1プラトー領域における前記オキシ水酸化ニッケルの1g当たりの放電容量が、220～250mAhであり、
前記第2プラトー領域における前記オキシ水酸化ニッケルの1g当たりの放電容量が、10～25mAhであるアルカリ電池。

[3] 前記正極合剤に含まれる前記オキシ水酸化ニッケルと前記電解二酸化マンガンとの合計量に占める前記オキシ水酸化ニッケルの含有率が、10～80wt%であり、前記合計量に占める前記電解二酸化マンガンの含有率が、20～90wt%である請求項1記載のアルカリ電池。

[4] 前記正極合剤に含まれる前記オキシ水酸化ニッケルと前記電解二酸化マンガンとの合計量に占める前記オキシ水酸化ニッケルの含有率が、10～80wt%であり、前記合計量に占める前記電解二酸化マンガンの含有率が、20～90wt%である請求項2記載のアルカリ電池。

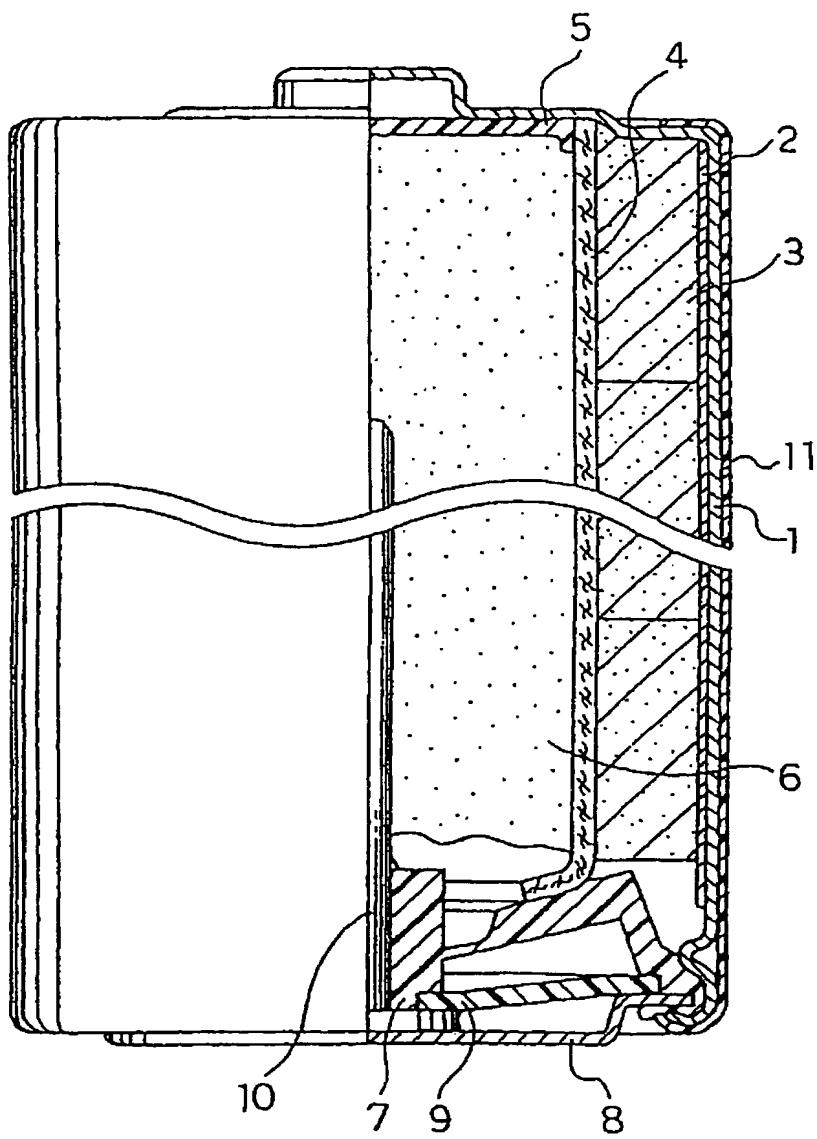
補正された用紙 (条約第19条)

- [5] 前記正極合剤に含まれる前記オキシ水酸化ニッケルと前記電解二酸化マンガンと前記黒鉛導電剤との合計量に占める前記黒鉛導電剤の含有率が、3～10wt%である請求項1記載のアルカリ電池。
- [6] 前記正極合剤に含まれる前記オキシ水酸化ニッケルと前記電解二酸化マンガンと前記黒鉛導電剤との合計量に占める前記黒鉛導電剤の含有率が、3～10wt%である請求項2記載のアルカリ電池。
- [7] 前記正極合剤が、さらに、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 よりなる群から選ばれる少なくとも1種の希土類金属酸化物を含み、前記オキシ水酸化ニッケル、前記電解二酸化マンガン、前記黒鉛導電剤および前記希土類金属酸化物の合計に占める前記希土類金属酸化物の含有率が、0.1～2wt%である請求項1記載のアルカリ電池。
- [8] 前記正極合剤が、さらに、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 よりなる群から選ばれる少なくとも1種の希土類金属酸化物を含み、前記オキシ水酸化ニッケル、前記電解二酸化マンガン、前記黒鉛導電剤および前記希土類金属酸化物の合計に占める前記希土類金属酸化物の含有率が、0.1～2wt%である請求項2記載のアルカリ電池。

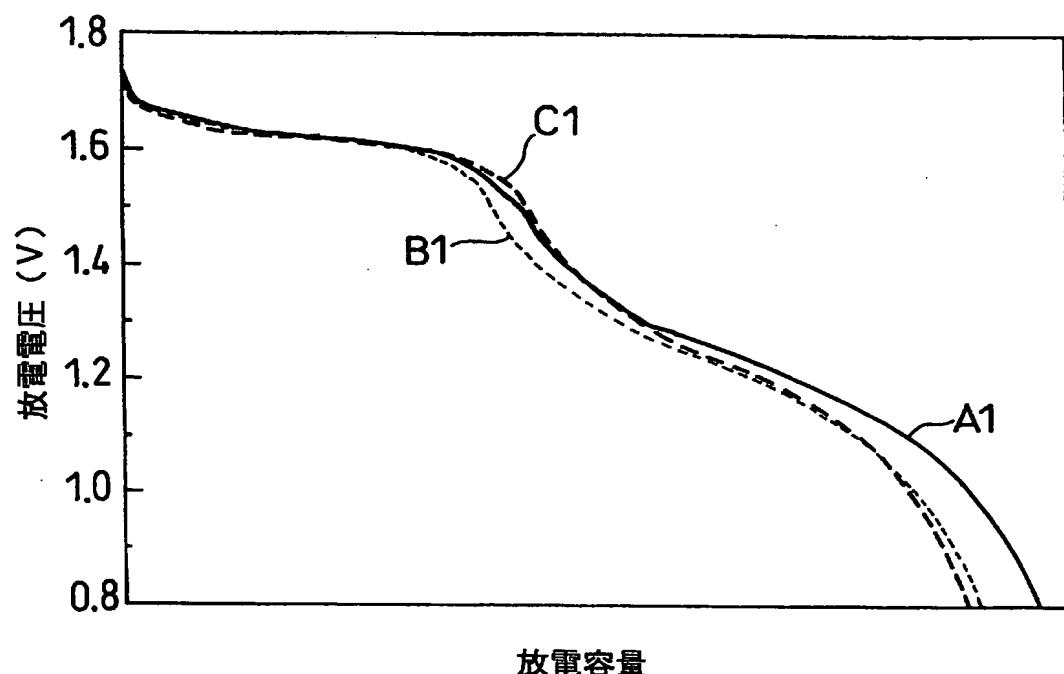
条約 19 条に基づく説明書

請求項 2において、オキシ水酸化ニッケルを、マンガンを固溶した β 型構造の結晶を有するオキシ水酸化ニッケルに限定した。

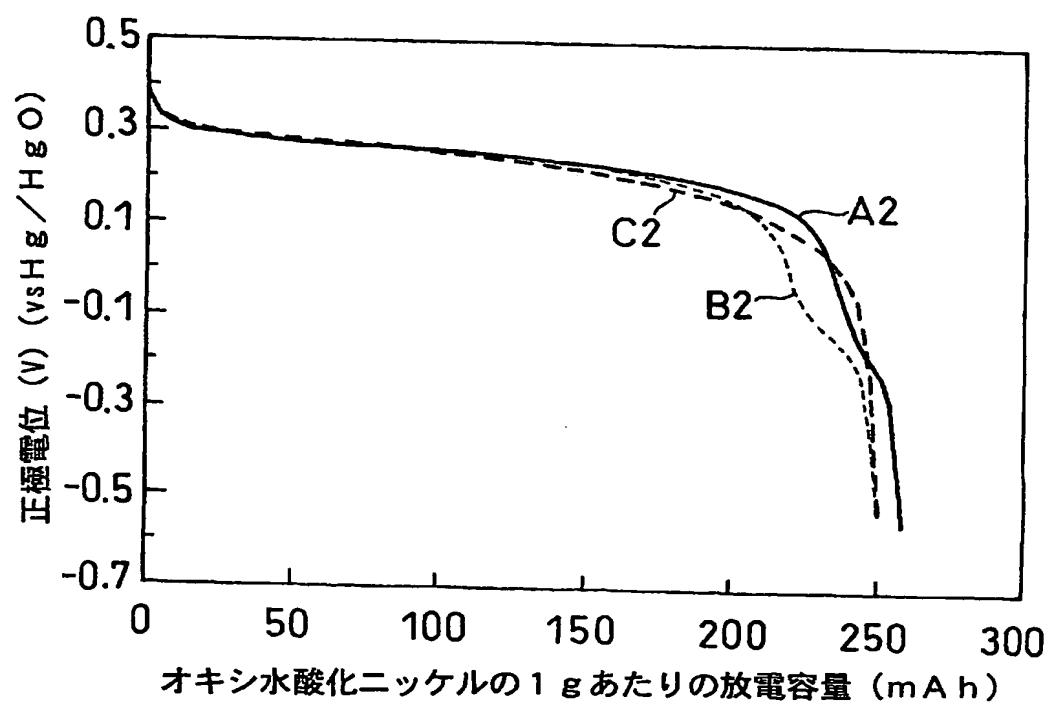
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002408

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/06, 4/52, 4/62, 6/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/06, 4/52, 4/62, 6/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2002-75354 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), Claims; Par. Nos. [0020], [0022] Full text (Family: none)	2, 4, 6, 8 1, 3, 5, 7
Y	JP 2003-234107 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 August, 2003 (22.08.03), Par. No. [0009] & EP 147388 A1 & WO 03-067689 A1	2, 4, 6, 8
Y	JP 2004-6092 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 08 January, 2004 (08.01.04), Par. No. [0019] & WO 03-103080 A1	2, 4, 6, 8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 May, 2005 (19.05.05)Date of mailing of the international search report
07 June, 2005 (07.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002408

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-257423 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 12 September, 2003 (12.09.03), Claims; Par. No. [0009] (Family: none)	8

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.⁷ H01M4/06, 4/52, 4/62, 6/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.⁷ H01M4/06, 4/52, 4/62, 6/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-75354 A (松下電器産業株式会社) 2002. 03. 15, 【特許請求の範囲】、【0020】、【0022】	2, 4, 6, 8
A	全文 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 7
Y	JP 2003-234107 A (松下電器産業株式会社) 2003. 08. 22, 【0009】	2, 4, 6, 8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。

「パテントファミリーに関する別紙を参照。」

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 05. 2005

国際調査報告の発送日

07. 6. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

青木 千歌子

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X 9351

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	<p>&EP 147388 A1&WO 03-067689 A1</p> <p>JP 2004-6092 A (東芝電池株式会社) 2004. 01. 08, 【0019】 &WO 03-103080 A1</p>	2, 4, 6, 8
Y	<p>JP 2003-257423 A (東芝電池株式会社) 2003. 09. 12, 【特許請求の範囲】、【0009】 (ファミリーなし)</p>	8